

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

SAD
#4
8.23.02



Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 9 juli 1999 onder nummer 1012554,

ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer dat is opgebouwd uit

dieenmonomeereenheden en nitrilgroep bevattende monomeereenheden en gehydrogeneerd polymeer",

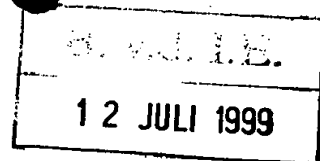
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 3 januari 2002

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

drs. N.A. Oudhof

UITTREKSEL



De uitvinding heeft betrekking op een

5 werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer dat is opgebouwd uit dieenmonomeereenheden en nitrilgroep bevattende monomeereenheden, waarbij knooppunten die gevormd zijn ten gevolge van de hydrogenering worden verbroken door voor, tijdens of na de hydrogenering een

10 verbinding toe te voegen die voldoet aan de formule $R_1-N(H)-X$ (I) of $(R_1)(R_2)C = N - Y$ (II) waarbij R_1 is een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen en R_2 is een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen, of

15 een aromaatgroep met 6-30 C-atomen, X is gekozen uit de groep bevattende $-R_3$, $-OR_4$, $-SR_4$, $-NR_5R_6$, waarbij R_3 , R_4 en R_5 een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn en R_6 een alkyl of

20 cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen is Y is gekozen uit de groep bevattende $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$ en $-N=CR_{11}R_{12}$, waarbij R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} en R_{12} een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-

25 atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn, en waarbij R_3 - R_{12} tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen.

De uitvinding heeft tevens betrekking op

30 een polymeersamenstelling die het gehydrogeneerde polymeer in vaste vorm bevat.

7 II

WERKWIJZE VOOR DE HYDROGENERING VAN EEN POLYMEER DAT IS
OPGEBOUWD UIT DIEENMONOMEEREENHEDEN EN NITRILGROEP
5 BEVATTENDE MONOMEEREENHEDEN EN GEHYDROGENEERD POLYMEER

De uitvinding heeft betrekking op een
werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer dat is
10 opgebouwd uit dieenmonomeereenheden en nitrilgroep
bevattende monomeereenheden, alsmede op verkregen
gehydrogeneerd polymeer.

Van polymeren die geconjugeerde
dieenmonomeereenheden en een nitrilgroep bevattende
15 monomeereenheid bevatten, zoals bijvoorbeeld
nitrilbutadieenrubber (NBR), kunnen de in de keten
aanwezige dubbele bindingen, worden gehydrogeneerd,
zodat de polymeren bijvoorbeeld minder gevoelig worden
voor oxydatieve degradatie, met name oxidatieve
20 degradatie bij verhoogde temperatuur. Dergelijke
gehydrogeneerde polymeren worden bijvoorbeeld toegepast
in automobielen onder de motorkap.

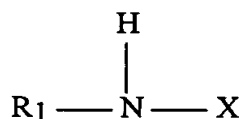
Commerciële processen voor de vervaardiging
van dergelijke gehydrogeneerde polymeren zijn zeer
25 omslachtig en duur. Zo wordt het polymeer, dat
dieenmonomeereenheden en nitrilgroep bevattende
monomeereenheden bevat, opgelost in een geschikt
oplosmiddel en daarna in aanwezigheid van een
katalysator van een edelmetaal onder hoge druk en hoge
30 temperatuur te hydrogeneren met waterstofgas.
Vervolgens moeten de katalysator en het oplosmiddel

worden verwijderd. Verder treden nog nevenreacties op bij het bereiken van hoge hydrogeneringsgraden die resulteren in ongewenste vertakking en zelfs gclering.

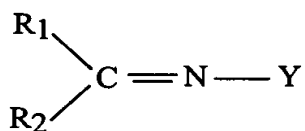
Uit US-4,452,950 is het bekend om met
5 behulp van hydrazine polymeren, die geconjugeerde dieenmonomeereenheden en een nitrilgroep bevattende monomeereenheid bevatten, in de vorm van een waterige dispersie te hydrogeneren. De polymeren zijn op zich na de polymerisatie meestal reeds als een waterige
10 dispersie in de vorm van een latex aanwezig, of kunnen in de vorm van een waterige dispersie worden gebracht. Dit levert op zich een vereenvoudigde werkwijze voor de hydrogenering op, maar de werkwijze bezit ook het nadeel dat reeds tijdens de hydrogeneringsreactie, maar
15 vooral ook na de hydrogeneringsreactie, als het gehydrogeneerde polymeer wordt gecoaguleerd, afgescheiden en gedroogd en tevens daarna tijdens opslag, in het gehydrogeneerde polymeer vernetting plaatsvindt. Hierdoor veranderen bijvoorbeeld de
20 reologische eigenschappen van het gehydrogeneerde polymeer op een ongecontroleerde manier, wat nadelig is voor de verdere compounding en verwerking tot vormdelen. Het is zelfs mogelijk dat het gehydrogeneerde polymeer in het geheel niet meer kan
25 worden gebruikt, omdat de vernettingsreactie zodanig ver is verlopen, dat het gehydrogeneerde polymeer geldelen bevat of zelfs geheel is vernet .

De uitvinding beoogt een werkwijze te verschaffen, die genoemde nadelen in sterk verminderde
30 mate of in het geheel niet bezit.

Verrassenderwijs wordt dit doel bereikt,
doordat knooppunten die gevormd zijn ten gevolge van de
hydrogenering worden verbroken door voor, tijdens of na
de hydrogenering een verbinding toe te voegen die
5 voldoet aan formule I of formule II



formule I



10

formule II

waarbij

R_1 is een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30
C-atomen, of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen en

15 R_2 is een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen, of
een aromaatgroep met 6-30 C-atomen,

X is gekozen uit de groep bevattende $-\text{R}_3$, $-\text{OR}_4$, $-\text{SR}_4$, -

NR_5R_6 , waarbij R_3 , R_4 en R_5 een H-atoom, een alkyl of
cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep

20 met 6-30 C-atomen zijn en R_6

een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een
aromaatgroep met 6-30 C-atomen is

Y is gekozen uit de groep bevattende $-\text{R}_7$, $-\text{OR}_8$, $-\text{SR}_8$, -

NR_9R_{10} en $-\text{N}=\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$, waarbij R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} en R_{12} een

25 H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen
of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn, en waarbij

R_3 - R_{12} tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen.

Onder het Periodiek Systeem der Elementen
5 wordt verstaan het Periodiek Systeem zoals weergegeven in de IUPAC-notatie, weergegeven op de binnenzijde van het kapt van het Handbook of Chemistry and Physics 67th edition, 1986-1987.

Door het toevoegen van een dergelijke
10 verbinding wordt de vernettingsreactie sterk of geheel onderdrukt. Verder heeft toevoeging van de verbindingen volgens de uitvinding het voordeel, dat geen ozonolyse hoeft te worden uitgevoerd om vernette polymeerketens te verbreken.

15 Weliswaar is het bekend uit US-5,442,009 om met behulp van ozon het gehydrogeneerde en vernette polymeer te behandelen, zodat ketens van het gehydrogeneerd polymeer worden verbroken en het effect van de vernettingsreactie geheel of gedeeltelijk teniet
20 wordt gedaan. Na deze behandeling treedt er echter een tweede vernettingsreactie op. Deze tweede vernettingsreactie kan weliswaar volgens US-5,039,737 worden onderdrukt door het gehydrogeneerde en met ozon behandelde gehydrogeneerd polymeer met hydroxylamine te
25 behandelen, maar dit is op zich al omslachtig en het geheel aan behandelingen van het gehydrogeneerde polymeer wordt op deze manier opnieuw complex en duur, zodat geen goed alternatief wordt verkregen voor de bestaande commerciële werkwijzen voor het hydrogeneren
30 van polymeren die geconjugeerde dieenmonomeereenheden

en een nitrilgroep bevattende monomeereenheid bevatten. Verder is de behandeling met ozon omslachtig. De tweede vernettingsreactie is een ander type reactie dan de eerste vernettingsreactie. Er is geen aanwijzing om
5 hydroxylamine ook te gebruiken om de eerste vernettingsreactie te onderdrukken, te meer daar hydroxylamine slechts wordt toegepast om te reageren met instabiele aldehyde-eindgroepen tot stabiele oxim verbindingen. Bovendien geeft toevoeging van
10 hydroxylamine bij een werkwijze voor de hydrogenering van genoemde polymeren onder invloed van een Cu-katalysator, zonder dat een ozonolyse wordt uitgevoerd, niet het resultaat dat gevormde knooppunten worden verbroken en een gelvrij gehydrogeneerd polymeer wordt
15 verkregen.

Bij voorkeur worden verbindingen toegepast, waarbij R_1 een H-atoom is.

Voorbeelden van verbindingen die voldoen aan formule I zijn primaire en secundaire amines,
20 hydroxylamine, derivaten van hydroxylamine en gesubstitueerde hydrazines, dithiocarbamylsulfenamide-, thiuram en dithiocarbamaat verbindingen. Specifieke voorbeelden zijn methylamine, ethyleendiamine, dodecylamine, ethanolamine, cyclohexyldiamine, o-
25 phenyleendiamine, 3,4-tolueendiamine, 1,8-naftaleendiamine, aniline, methylhydrazine, phenylhydrazine, o-aminophenol, o-aminobenzoezuur, hydroxylamine, N-isopropyl hydroxylamine, O-methylhydroxylamine, O-t-butylhydroxylamine en de
30 zwavelverbindingen tetramethylthiuram disulfide, N-

oxydiethyleendithiocarbamyl-N'-oxydiethyleen-sulfenamide. Bij voorkeur worden verbindingen die voldoen aan formule I toegepast, waarbij R_3 een aromatisch groep is met 6-15 C-atomen, R_4 een waterstof atoom is, of een alkylgroep met 1-5 C-atomen, R_5 een waterstof atoom, een alkylgroep met 1-6 C-atomen of een aromatische groep met 6-10 C-atomen is en R_6 een alkylgroep met 1-6 C-atomen of een aromaatgroep met 6-10 C-atomen is, waarbij R_3 - R_6 tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen. Met de meeste voorkeur worden hydroxylamine of orthoaromatische diamines toegepast.

Voorbeelden van verbindingen die voldoen aan formule II zijn iminen, azinen, hydrazonen, semicarbazonen, oximen en benzothiazolen. Specifieke voorbeelden zijn N-phenyl-butyimine, N-isopropyl-benzaldehyde-imine, aceton azine, benzaldehyde azine, cyclohexanon azine, benzaldehyde hydrazone, benzophenon hydrazone, benzaldehyde oxim, p-nitrobenzaldehyde oxim, o-, p-, en m-chloorbenzaldehydeoxim, cyclohexanon oxim, acetonoxim, 2-mercaptobenzothiazole, N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide methylethyl ketonoxim, benzophenon oxim.

Met voorkeur worden verbindingen toegepast die voldoen aan formule II, waarbij R_7 een aromatische groep is, die 6-10 C-atomen bevat, R_8 een waterstof atoom of een alkylgroep met 1-6 C-atomen is, R_9 - R_{11} een waterstof atoom, een alkylgroep met 1-6 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-10 C-atomen zijn, en R_{12} een

alkylgroep met 1-6 C-atomen of een aromaatgroep met 6-10 C-atomen, waarbij R_7 - R_{12} tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen. Met
5 meer voorkeur worden verbindingen die voldoen aan formule II toegepast, waarbij Y een -OH-groep is. Met de meeste voorkeur wordt een verbinding toegepast die voldoet aan formule II, waarbij Y een OH-groep is, R_1 een H-atoom en R_2 een alkyl of cycloalkylgroep met 1-15
10 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen. Voorbeelden van deze verbindingen zijn benzaldehyde oxim, propionaldehyde oxim en dodecylaldehyde oxim.

Verbindingen die voldoen aan de beschrijving van formule I worden bij voorkeur
15 toegevoegd na de hydrogeneringsreactie, met meer voorkeur voor of tijdens afscheiding van het gehydrogeneerde polymeer, met de meeste voorkeur aan het gehydrogeneerde polymeer tijdens een nabehandeling. Verrassenderwijs wordt de vernettingsreactie in het
20 gehydrogeneerde polymeer daarbij nog verder onderdrukt. Met name de vernetting tijdens opslag van het polymeer wordt sterker onderdrukt. Dit is bijvoorbeeld van belang indien een gehydrogeneerd polymeer met een hoog molecuulgewicht wordt gebruikt. Bij een dergelijk
25 polymeer worden de reologische eigenschappen door het optreden van een vernettingsreactie sterk beïnvloed.

Hydroxylamine wordt bij voorkeur toegevoegd aan het gehydrogeneerde polymeer in de vorm van een waterige oplossing. Met de meeste voorkeur wordt het
30 gehydrogeneerde polymeer in contact gebracht met een 1-

20 gew% oplossing van hydroxylamine in water.

Met meer voorkeur wordt een combinatie van een oxim, met de algemene formule II, waarbij Y een OH-groep is, R₁ een H-atoom en R₂ een alkyl of
5 cycloalkylgroep met 1-15 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen en hydroxylamine toegevoegd. Het oxim wordt daarbij bij voorkeur toegevoegd voor of tijdens de hydrogenering van het polymeer, terwijl het hydroxylamine bij voorkeur wordt toegevoegd tijdens
10 nabehandeling van het gehydrogeneerde polymeerkruim.

Met nog meer voorkeur is een verbinding volgens formule I of II aanwezig tijdens kneden van gehydrogeneerd polymeer bij verhoogde temperatuur. De temperatuur van het kneden ligt bij voorkeur tussen 50
15 en 300 °C, met de meeste voorkeur tussen 100 en 200 °C.

Met de meeste voorkeur wordt het gehydrogeneerde polymeer gekneed in aanwezigheid van een verbinding volgens formule I, waarbij tevens een carbonyl-groep bevattende verbinding (bijvoorbeeld een
20 aldehyde of keton) aanwezig is. Een keton heeft daarbij de meeste voorkeur. Voorbeelden van geschikte ketonen zijn acetofenon, benzofenon en 2-dodecylketon. Hierdoor wordt de afbraak van knooppunten onder invloed van de verbindingen volgens de uitvinding nog versneld,
25 waardoor het kneden kan plaatsvinden gedurende kortere tijd en/of op een lagere temperatuur. Bijzondere voorkeur genieten o-aromatische diamines als verbindingen volgens formule I in combinatie met een keton. Bij voorkeur worden o-phenylenediamine of 3,4-
30 tolueendiamine toegepast.

Het polymeer dat wordt gebruikt in de werkwijze volgens de uitvinding kan worden verkregen door de polymerisatie van dieenmonomeren, nitrilgroep bevattend monomeereenheden en eventueel andere monomeren, zoals bijvoorbeeld acrylaten of methacrylaten. Als geconjugeerde dieenmonomeren kunnen bijvoorbeeld 1,3-butadieen, 2,3-dimethylbutadieen, isopreen en 1,3-pentadieen worden gebruikt. Als nitrilgroep bevattende monomeereenheden kunnen bijvoorbeeld acrylonitril en methacrylonitril worden toegepast. Bij voorkeur worden 1,3-butadieen en acrylonitril gebruikt.

Het polymeer bevat bij voorkeur 5-95 gewichts% van een of meerdere geconjugeerde dieenmonomeren en 95-5 gewichts% van een nitrilgroep bevattende monomeereenheid. Met meer voorkeur bevat het polymeer 40-90 gew. % butadieenmonomeer en 60-10 gew.% acrylonitril.

Het polymeer kan bereid worden op verschillende werkwijzen, die op zich bekend zijn uit de stand van de techniek: voorbeelden van geschikte werkwijzen zijn emulsiepolymerisatie, oplospolymerisatie of bulkpolymerisatie.

Bij voorkeur is het polymeer bereid door middel van een emulsiepolymerisatie in water, zodat het polymeer als waterige dispersie, nog meer bij voorkeur als latex ter beschikking komt. In US 5,442,009 zijn duidelijke aanwijzingen gegeven hoe een polymeer te bereiden, onder welke condities, met welke initiatoren, enzovoorts. Als het polymeer niet in latexvorm ter

beschikking komt, dan wordt het polymeer bij voorkeur in een waterige dispersie gebracht.

De hydrogenering wordt bij voorkeur aan het polymeer in de vorm van de waterige dispersie
5 uitgevoerd, waarbij bijvoorbeeld gebruik kan worden gemaakt van een diimide, of een diimidevormende verbinding en eventueel een katalysator.

Bij voorkeur wordt hydrazine als diimide vormende verbinding gebruikt, waarbij het diimide wordt
10 gevormd in aanwezigheid van een oxyderend agens. Voorbeelden van geschikte oxyderende agentia zijn lucht, zuurstof, ozon, peroxides, hydroperoxides, jood, jodaten, hypochloriet en soortgelijke verbindingen. Bijzonder geschikte oxyderende agentia worden gekozen
15 uit de groep bevattende peroxides en hydroperoxides. Met de meeste voorkeur wordt gebruik gemaakt van waterstofperoxyde.

De ratio tussen de molaire hoeveelheid hydrazine ten opzichte van peroxyde of hydroperoxyde
20 bedraagt bij voorkeur tussen 0.9 en 1.2.

De oxyderende verbinding is bijvoorbeeld aanwezig ten opzichte van de koolstof-koolstof dubbele bindingen in een molaire verhouding 0.1:1 tot 100:1. Bij voorkeur is deze verhouding gelegen tussen 0.8:1 en
25 5:1, met de meeste voorkeur tussen 0.9:1 en 1.5:1.

Een voorbeeld van een katalysator voor hydrogeneren van het polymeer in een latex is een metaalion, bijvoorbeeld een koperion, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US-4,452,950. Bij
30 voorkeur wordt een katalysator toegepast die een

element bevat uit groep 13 van het Periodiek Systeem der Elementen. Zeer goede resultaten worden daarbij verkregen indien als element uit groep 13 Borium wordt gekozen. Met nog meer voorkeur wordt de katalysator
5 gekozen uit de groep bevattende boraten, peroxyboraten en boorzuur (H_3BO_3). Met de meeste voorkeur wordt boorzuur gebruikt.

De hydrogeneringsgraad is het percentage koolstof-koolstof dubbele bindingen dat na de
10 hydrogeneringsreactie verzadigd is ten opzichte van de uitgangshoeveelheid dubbele bindingen. De werkwijze van de onderhavige uitvinding verschaft polymeren die bijvoorbeeld een hydrogeneringsgraad groter dan 60% hebben. Bij voorkeur is de hydrogeneringsgraad groter
15 dan 80%. De werkwijze is bij uitstek geschikt om polymeren te bereiden met een hydrogeneringsgraad groter dan 90%, omdat de huidige werkwijze gehydrogeneerde polymeren verschaft die op een voordelig wijze gemaakt worden en een laag gelgehalte
20 bezitten.

De hydrogenerings-reactietemperatuur ligt tussen 0° en $250^\circ C$. Bij voorkeur ligt de temperatuur tussen 20° en $150^\circ C$. Bijzondere voorkeur geniet een reactietemperatuur van 30° tot $80^\circ C$.

25 Tijdens de hydrogenering in een latex kan een weinig oplosmiddel voor het onverzadigde polymeer aanwezig zijn. De hoeveelheid oplosmiddel kan dan bijvoorbeeld variëren tussen 0 en 20 gew% (oplosmiddel relatief ten opzichte van polymeer).

30 Na de hydrogeneringsreactie kan het

gehydrogeneerde polymeer worden afgescheiden van oplosmiddel of van de latex. Voorbeelden van geschikte afscheidingswerkwijzen zijn precipitatie en afstomen. Vooral precipitatie is een geschikte wijze van

5 opwerken, waarbij met standaard werkwijzen kan worden gewerkt, bijvoorbeeld de toevoeging van een zuur of zout aan de waterige dispersie van het polymeer, of toedienen van een alcohol. Bijvoorkeur wordt gebruik gemaakt van een alcohol of een magnesiumsulfaat

10 oplossing in water om de gehydrogeneerde-polymeerlatex te coaguleren.

Na afscheiding van het gehydrogeneerde polymeer is een mengsel verkregen van polymeerkruim en water, dat nog allerhande verbindingen kan bevatten,

15 als restanten hydrazine, peroxide, zepen etc. Voor of tijdens de afscheiding kunnen verbindingen volgens de onderhavige uitvinding worden toegevoegd, alsook allerhande additieven, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurstoffen, weekmakers enzovoort.

20 Bij voorkeur worden voor of na hydrogenering van het polymeer stabilisatoren toegevoegd die gekozen worden uit de groep bevattende vrije radicaal stabilisatoren, bijvoorbeeld phenolische antioxidanten (zoals bijvoorbeeld 2,6-di-tert.butyl-p-cresol of 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-tert.butyl

25 phenol)), amine antioxidanten (zoals bijvoorbeeld p-phenyleen diamine derivaten, N-isopropyl-N''-phenyl-p-phenylenediamine), dihydroquinoline derivaten (zoals bijvoorbeeld 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline),

30 benzimidazole derivaten (zoals bijvoorbeeld 2-

mercaptobenzimidazole) en naphthylamine derivaten (zoals bijvoorbeeld phenyl-alpha-naphthylamine). Toevoegen van dergelijke stabilisatoren levert het voordeel op dat de stabiliteit van het gehydrogeneerde
5 polymeer nog verder wordt verbeterd, zodat ook bij opslag en verdere verwerking van het gehydrogeneerde polymeer geen ongewenste gelvorming meer optreedt.

Na de afscheiding kan het polymeer worden opgewerkt, door bijvoorbeeld het gehydrogeneerde
10 polymeer te filtreren, te drogen in een oven, in een fluid-bed droger en dergelijke, waarbij het drogen eventueel onder verlaagde druk plaats vindt.

Indien een nabehandeling van het gehydrogeneerde polymeerkruim wordt toegepast, kan de
15 opwerking kort en/of onvolledig zijn. De opwerking van het gehydrogeneerde polymeer zal bijvoorbeeld kort kunnen zijn, als tijdens de nabewerking polymeerkruim geroerd wordt in een waterige oplossing van een verbinding volgens de onderhavige uitvinding. In een
20 dergelijk geval volstaat een eenvoudige filtratiestap, zodat een nat kruim wordt verkregen, dat verder gebruikt kan worden.

Indien als nabewerking een kneedstap wordt toegepast, kan het echter wenselijk zijn, het
25 gehydrogeneerde polymeer nagenoeg vochtvrij toe te passen, zodat tijdens het opwerken van het gehydrogeneerde polymeer ook bij voorkeur een droogstap is inbegrepen. Het kneden kan bijvoorbeeld plaatsvinden in een brabender of een extruder. Daarbij wordt een
30 verbinding die voldoet aan formule I of II bij voorkeur

toegevoegd in een hoeveelheid van 0.1-10 gew% op basis van het polymeer, met de meeste voorkeur 0.5-2%.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een polymeersamenstelling in vaste vorm die

5 gehydrogeneerd polymeer bevat dat is opgebouwd uit dieenmonomeereenheden en nitrilgroep bevattende monomeereenheden, waarbij het gehydrogeneerde polymeer een piekverhouding $\alpha/\beta > 1$ bezit, gemeten met $^1\text{H-NMR}$, waarbij de piek α gemeten is tussen 2.05 en 2.2 ppm en

10 piek β is gemeten tussen 1.8 en 2.05 ppm, een gelgehalte van minder dan 15 gew% en een molecuulgewichtsverdeling (M_w/M_n gemeten met gelpermeatiechromatografie (GPC)) van het oplosbare deel van de polymeersamenstelling van < 10 .

15 Gehydrogeneerde polymeren met een piekverhouding $\alpha/\beta > 1$ hebben een verbeterde thermische en oxidatieve stabiliteit.

Weliswaar wordt uit een werkwijze waarin NBR in oplossing wordt gehydrogeneerd, waarna het

20 oplosmiddel wordt verwijderd, zoals bijvoorbeeld is beschreven in EP 174 551 A, eveneens een polymeersamenstelling verkregen die een H-NBR met een laag gelgehalte bevat. Het betreft echter een omslachtig hydrogeneringsproces, de

25 polymeersamenstelling kan nog resten van het oplosmiddel bevatten en de werkwijze resulteert in een ander type H-NBR, met bijvoorbeeld een NMR spectrum dat afwijkt van het H-NBR van de polymeersamenstelling volgens de uitvinding. Zo heeft een H-NBR bereid

30 volgens EP 174-551 A een piekverhouding $\alpha/\beta < 1$.

Bij voorkeur bevat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding een H-NBR met een gelgehalte van ten hoogste 10 gew. %, nog meer bij voorkeur ten hoogste 5 gew. %.

- 5 Bijvoorkeur heeft het oplosbare deel van de polymeersamenstelling een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (Mw), gemeten met GPC, groter dan 100.000.

- Een verder voordeel van de
10 polymeersamenstelling volgens de uitvinding is dat zelfs na zeer lange opslagtijd het gelgehalte nog steeds of ten minste nog steeds een laag gelgehalte bevat.

- De polymeersamenstelling volgens de
15 uitvinding kan toevoegingen bevatten, zoals bijvoorbeeld stabilisatoren, gekozen uit de groep bevattende vrije radicaal stabilisatoren, fenolische antioxydanten, amine antioxydanten, dihydroquinoline derivaten, benzimidazole derivaten en naphthylamine
20 derivaten. Ook kan de polymeersamenstelling bijvoorbeeld versterkingsvezels of naast H-NBR een tweede polymeer bevatten.

- De polymeersamenstelling volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld worden gespuutgiet tot
25 vormdelen. Voorbeelden van vormdelen, waarin de polymeersamenstelling volgens de uitvinding zeer goed tot zijn recht komt zijn automobielonderdelen die in het motorcompartiment worden gemonteerd.

- De uitvinding zal hiernavolgend worden
30 toegelicht met behulp van enkele voorbeelden, zonder

echter tot deze voorbeelden beperkt te zijn.

De hydrogeneringsgraad van gehydrogeneerde polymeren werd bepaald met ^1H -NMR op een Brucker AC-200 Mhz. De bepaling van de hydrogeneringsgraad is

5 uitgevoerd zoals beschreven in Rubber Chemistry and Technology, 1990, Vol 63, pag 245.

Soxlett extracties werden uitgevoerd met chloroform als extractiemiddel en in een Whatman cellulose extractie huls met een inwendige diameter van
10 19 mm en een lengte van 90 mm. In de huls werd ca 0,5 gram polymeer gebracht waarna gedurende 6 uur de extractie werd uitgevoerd. Het gelgehalte werd bepaald aan de hand van de gewichtstoename van de huls na afdampen van de chloroform en stabilisatie van de massa
15 van de huls.

Experiment A

Aan 200 gram latex NysinTM 33-3, bevattende een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte
20 van 67gew%, een acrylonitrilgehalte van 33 gew%, en een Mooney_{125°C}, ¹⁺⁴ van 30, werd toegevoegd 38.8 gram hydrazine monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 5 gram boorzuur, 40 gram water en enkele druppels siliconenolie. Nadat de temperatuur op 40 °C is
25 gebracht werd in 6 uur 89 gram 30%-ige m/m (= op massa basis) oplossing van waterstof peroxyde in water toegevoegd. Het polymeer werd in 800 gram 0.5%-ige m/m oplossing van $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Het polymeer bleek direct na precipitatie en na drogen onder vacuüm bij
30 kamertemperatuur in ca 16 uur onoplosbaar in chloroform te zijn.

Voorbeeld I

Experiment A werd herhaald met dit verschil dat voor precipitatie aan 10 gram van de latex 5% op massabasis van het aanwezige polymeer van de
5 verbindingen in tabel 1 genoemd werden toegevoegd. Na 12 uur werd het polymeer geprecipiteerd in 50 gram 0.5%-ige m/m oplossing van $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. De hydrogeneringsgraad bleek 91% te zijn (1H -NMR in $CDCl_3$ van monster 1.2). Direct na precipitatie werd de
10 visuele oplosbaarheid gemeten en crosslinking werd visueel bepaald a.d.h.v. de visuele oplosbaarheid in chloroform.

tabel 1. Verbindingen en hun invloed op de visuele
15 oplosbaarheid.

	Verbinding	Resultaat
A	geen	onoplosbaar
I.1	fenylhydrazine	visueel oplosbaar
I.2	hydroxylamine	visueel oplosbaar
I.3	O-methylhydroxylamine	visueel oplosbaar
I.4	O-ethylhydroxylamine	visueel oplosbaar
I.5	hydroxylamine zwavelzuurzout	visueel oplosbaar
I.6	hydroxylamine hydrochloride	visueel oplosbaar
I.7	cyclohexanon oxim	visueel oplosbaar
I.8	benzaldehydoxim	visueel oplosbaar

Het toevoegen van verbindingen volgens de uitvinding geeft een visueel oplosbaar polymeer na precipitatie.

Voorbeeld II

De visuele oplosbaarheid van het polymeer verkregen in voorbeeld I.2 werd visueel in de tijd gevolgd door dagelijks een monster in chloroform op te lossen. Na 18 dagen bij kamertemperatuur onder vacuüm bewaard te zijn geweest bleek het polymeer nog steeds volledig visueel oplosbaar te zijn. Echter na 22 dagen werden geldelen geconstateerd.

10 Voorbeeld III

Experiment A werd herhaald met het verschil dat na precipitatie het polymeer (ca 25 gram) niet direct werd gedroogd maar gedurende 6 dagen in ca 100 ml van een 10%-ige oplossing van hydroxylamine in water bij kamertemperatuur werd geroerd. Daarna werd gedurende 16 uur onder vacuüm bij kamertemperatuur gedroogd. Het polymeer was volledig visueel oplosbaar in d-chloroform i.t.t. een monster waaraan geen hydroxylamine was toegevoegd. De hydrogeneringsgraad bleek 89% te zijn.

De visuele oplosbaarheid van het polymeer werd visueel in de tijd gevolgd door per week een monster in chloroform op te lossen. Na ca 60 dagen bij kamertemperatuur onder vacuüm bewaard te zijn geweest bleek het polymeer nog steeds volledig visueel oplosbaar te zijn. Echter na ca 75 dagen bleek het polymeer geldelen te bevatten.

Voorbeeld III toont aan, dat het oproeren van het gehydrogeneerde polymeer in een oplossing van hydroxylamine een visueel oplosbaar polymeer geeft, dat reeds gedurende lange tijd stabiel blijft.

Voorbeeld IV

Aan 4 liter latex NysinTM 33-3, bevattende een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte van 67% en een Mooney van 30, werd toegevoegd 715 gram
5 hydrazine monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 100 gram boorzuur, 500 gram water en enkele druppels antischuim middel (GEO FM VC). Nadat de temperatuur op 40 °C is gebracht werd in 12 uur 1770 gram 30%-ige m/m (= op massa basis) oplossing van
10 waterstof peroxyde in water toegevoegd. Vervolgens werd afgekoeld tot kamertemperatuur en drie monsters van 100 gram latex genomen waaraan respectievelijk 0,3 gr <(I)>, 0,75 <(II)> en 1,5 gram <(III)> benzaldehydoxim toegevoegd en na 24 uur bij 70 °C werd het polymeer
15 afgescheiden in 400 gram 0.5%-ige m/m oplossing van MgSO₄ · 7H₂O en gedurende 1 nacht gedroogd by kamertemperatuur onder vacuüm. De hydrogeneringsgraad bleek 89% te zijn (¹H-NMR in CDCl₃).
Een monster dat werd genomen zonder de toevoeging van
20 benzalhyde oxim bleek na drogen onoplosbaar. De crosslinking van het polymeer werd visueel gevolgd a.d.h.v. de visuele oplosbaarheid in chloroform. Na 113 dagen bij kamertemperatuur bewaard te zijn geweest bleek het polymeer nog steeds visueel oplosbaar te
25 zijn. Soxlett extractie na 20 dagen opslag gaf voor monster I 2% gel, voor II en III beide 0%. Na 113 dagen werd een gelgehalte van 6% voor II en III gemeten. Verwarmen van het polymeer bij 70 C resulteerde in de vorming van geldelen in ca 0.5 uur.

30

Voorbeeld V

Experiment A werd herhaald met het verschil dat 2,5 gram benzaldehyde oxim voor de hydrogenering al

werd toegevoegd. De hydrogeneringsgraad was 89%. Van de latex werd 10 gram afgescheiden in 50 gram 0.5%-ige m/m oplossing van $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en gedurende 1 nacht gedroogd by kamertemperatuur onder vacuüm. Dit polymeer bleek
5 volledig oplosbaar i.t.t. het polymeer bij experiment A.

Voorbeeld VI

Aan 200 gram latex NysinTM 33-3, bevattende
10 een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte van 67% en een Mooney van 30, werd toegevoegd 5 gram benzaldehyde, 45.9 gram hydrazine monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 5 gram boorzuur , 40 gram water en enkele druppels siliconenolie. Nadat de
15 temperatuur op 40 oC is gebracht werd in 8 uur 103 gram 30%-ige m/m (= op massa basis) oplossing van waterstof peroxyde in water toegevoegd. Daarna werd het polymeer geprecipiteerd en gesuspendeerd in een waterige hyamoplossing analoog als bij voorbeeld 3 gedurende 6
20 dagen. Na drogen bleek het polymeer volledig oplosbaar te zijn in d-chloroform en er werd een hydrogeneringsgraad van 94% gemeten. Na 120 dagen was het polymeer nog steeds volledig oplosbaar en geen geldelen zichtbaar.

25

Voorbeeld VII

Aan 4 liter latex NysinTM 33-3, bevattende een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte van 67% en een Mooney van 30, werd toegevoegd 744 gram
30 hydrazine monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 100 gram boorzuur , 500 gram water en enkele druppels siliconenolie. Nadat de temperatuur op 40 °C is gebracht werd in 12 uur 1770 gram 30%-ige m/m

(= op massa basis) oplossing van waterstof peroxyde in water toegevoegd. Het polymeer bleek na precipitatie met 0.5%-ige $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oplossing gecrosslinked. Het gelgehalte bleek na soxletextractie > 60% te zijn. Het
5 gecrosslinkte monster werd gedurende 4 dagen in een 10%-ge hydroxylamine oplossing gebracht, gedroogd en opgelost in CDCl_3 . De hydrogeneringgraad bleek 90% te zijn.

Ca 40 gram geprecipiteerd polymeer werd
10 direct bij 125°C in een brabender gebracht en gedurende 30 minuten bij deze temperatuur gedroogd. Het polymeer bleek onoplosbaar in chloroform. Herhaling van dit experiment maar nu na 4 minuten toevoeging van ca 2 gram
15 o-fenyleendiamine leverde een polymeer op dat oplosbaar bleek te zijn. Na 3 dagen bleek dat het polymeer toch weer geldelen bevatte. Herhaling van dit experiment met bij 200°C gaf een polymeer dat na meer dan >60 dagen oplosbaar bleek te
20 zijn. Na deze periode werd het polymeer tot 70°C verwarmd. Na 10 dagen bij deze temperatuur aan de lucht te hebben gestaan bleek het gelgehalte 7% te bedragen.

Voorbeeld VIII

25 Aan 4 liter latex NysinTM 33-3, bevattende een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte van 67% en een Mooney van 30, werd 2% (m/m t.o.v. het polymeer) flexzone 11L(N-1,4-dimethylphenylphenyl-N'-phenyl-p-phenyleendiamine (7-PPD), 744 gram hydrazine
30 monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 100 gram boorzuur, 500 gram water en enkele druppels GEO FM VC toegevoegd. Nadat de temperatuur op 40°C is gebracht werd in 12 uur 1770 gram 30%-ige m/m (= op massa basis) oplossing van waterstof peroxyde in water

toegevoegd. Na hydrogenering bleek het hydrazinegehalte ca 30 ppm te bedragen. Precipitatie van 10 gram latex in 50 gram 0.5%-ige $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gaf een gecrosslinked polymeer. Het gelgehalte bleek na soxletextractie > 80% te zijn. Het vernette monster werd gedurende 4 dagen in een 10%-ge hydroxylamine oplossing gebracht en vervolgens opgelost in CDCl_3 . De hydrogeneringgraad bleek 96% te zijn.

Het polymeer werd bij kamertemperatuur geprecipiteerd in een blender door het tweemaal te verdunnen met demi-water en daarna onder krachtig roeren ca 1% (m/m) t.o.v de totale massa van een 36%-ige (m/m) oplossing van $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in demiwater toe te spuiten. Het geprecipiteerde polymeer werd vervolgens in ca 16 uur bij 70 C aan de lucht gedroogd. Bij 200 C werd in een brabender 20 gram gecrosslinked H-NBR gebracht en 2 gram o-phenyleendiamine toegevoegd. Na ca 30 minuten werd het polymeer verwijderd. Het bleek volledig oplosbaar te zijn in chloroform.

Herhaling van dit experiment met tolueen-3,4diamine en 1,8-naftaleendiamine gaf eveneens gelvrije polymeren. Het monster dat met o-fenyleendiamine werd bereidt werd vervolgens verwarmd tot 70 C en na 20 dagen bij deze temperatuur aan de lucht te hebben gestaan bleek het polymeer nog steeds volledig oplosbaar te zijn in chloroform.

Voorbeeld IX

Aan 4 liter latex NysinTM 33-3, bevattende een vaste stof gehalte van 25%, een butadieengehalte van 67% en een Mooney van 30, werd 2% (m/m t.o.v. het polymeer) flexzone 11L(N-1,4-dimethylphenylphenyl-N'-phenyl-p-phenyleendiamine (7-PPD), 651 gram hydrazine monohydraat met hieraan toegevoegd een mengsel van 100

gram boorzuur , 500 gram water en enkele druppels
siliconenolie toegevoegd. Nadat de temperatuur op 40 °C
is gebracht werd in 12 uur 1687 gram 30%-ige m/m (= op
massa basis) oplossing van waterstof peroxyde in water
5 toegevoegd. De latex bevatte aan het eind van de
hydrogenering minder dan 100 ppm hydrazine.

Het polymeer werd bij kamertemperatuur
geprecipiteerd in een blender door het tweemaal te
verdunnen met demi-water en daarna onder krachtig
10 roeren ca 1% (m/m) t.o.v de totale massa van een 36%-
ige (m/m) oplossing van $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in demiwater toe te
spuiten. Het geprecipiteerde polymeer werd vervolgens
in ca 16 uur bij 70 °C aan de lucht gedroogd. Het
gelgehalte bleek na Soxhletextractie > 80% te zijn. Het
15 vernette monster werd gedurende 4 dagen in een 10%-ge
hydroxylamine oplossing gebracht en opgelost in CDCl_3 .
De hydrogeneringgraad bleek 94% te zijn.

Bij 200 °C werd in een brabender 20 gram
gecrosslinked en gedroogd H-NBR gebracht en 0.4 gram o-
20 phenyleendiamine en 0.6 gram acetofenon toegevoegd. Na
ca 30 minuten werd het polymeer verwijderd. Het bleek
volledig oplosbaar te zijn in chloroform. Na twee dagen
verwarmen bij 70 °C aan de lucht bleek het polymeer
oplosbaar te zijn in chloroform.

25 Herhaling van dit experiment met zonder
acetofenon gaf een polymeer dat na 1 dag geldelen bleek
te bevatten.

Herhaling van dit experiment met benzofenon
en 2-dodecylketon gaven vergelijkbare resultaten.

30

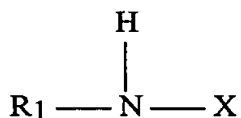
Voorbeeld X

Op een DSM-mini-extruder werd 4 gram van
het gedroogde polymeer uit het vorige experiment
gedurende 30 minuten bij 200 C rondgepompt en daarna
5 uit de extruder gehaald. Het polymeer bleek
onoplosbaar.

Herhaling van dit experiment met 0.2 gram
o-phenyleendiamine gaf in ca 10 minuten een oplosbaar
polymeer.

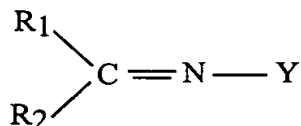
CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer
5 dat is opgebouwd uit dieenmonomeereenheden en
nitrilgroep bevattende monomeereenheden met het
kenmerk, dat knooppunten die gevormd zijn ten
gevolge van de hydrogenering worden verbroken
door voor, tijdens of na de hydrogering een
10 verbinding toe te voegen die voldoet aan formule
I of formule II



formule I

15



formule II

waarbij

- 20 R_1 is een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep
met 1-30 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-30
C-atomen en
 R_2 is een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-
atomen, of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen,
X is gekozen uit de groep bevattende $-\text{R}_3$, $-\text{OR}_4$, $-\text{SR}_4$,
25 $-\text{NR}_5\text{R}_6$, waarbij R_3 , R_4 en R_5 een H-atoom, een
alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een

- aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn en R_6 een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen is
- Y is gekozen uit de groep bevattende $-R_7$, $-OR_8$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$ en $-N=CR_{11}R_{12}$, waarbij R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} en R_{12} een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn, en waarbij R_3 - R_{12} tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat R_1 een waterstof atoom is.
 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat hydroxylamine wordt toegepast als verbinding die voldoet aan formule I.
 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat kruim van het gehydrogeneerde polymeer in contact wordt gebracht met een 1-10 gew% oplossing van hydroxylamine in water.
 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een verbinding wordt toegepast die voldoet aan formule II en waarbij Y een OH-groep is.
 6. Werkwijze volgens een der conclusies 1 of 5, met het kenmerk, dat de verbinding voldoet aan formule II, waarbij Y een OH-groep is, R_1 een H-atoom en R_2 een alkyl of cycloalkylgroep met 1-15 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen.
 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het

- kenmerk, dat de verbinding die voldoet aan formule II, waarbij Y een OH-groep is, R₁ een H-atoom en R₂ een alkyl of cycloalkylgroep met 1-15 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen wordt toegevoegd voor of tijdens de hydrogenering en dat hydroxylamine wordt toegevoegd tijdens nabehandeling van het gehydrogeneerde polymeerkruim.
- 5
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat een verbinding volgens formule I wordt toegevoegd na de hydrogenering.
- 10
9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het gehydrogeneerde polymeer wordt gekneed bij verhoogde temperatuur.
- 15
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de temperatuur waarbij het gehydrogeneerde polymeer wordt gekneed ligt tussen 100 en 200 °C.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 8-9, met het kenmerk dat een o-aromatische diamine in combinatie met een keton wordt toegepast.
- 20
12. Polymeersamenstelling in vaste vorm die gehydrogeneerd polymeer bevat dat is opgebouwd uit dieenmonomeereenheden en nitrilgroep bevattende monomeereenheden, met het kenmerk, dat het gehydrogeneerde polymeer een piekverhouding $\alpha/\beta > 1$ bezit, gemeten met ¹H-NMR, waarbij de piek α gemeten is tussen 2.05 en 2.2 ppm en piek β is gemeten tussen 1.8 en 2.05 ppm, een gelgehalte van minder dan 15 gew% en een
- 25
- 30 molecuulgewichtsverdeling (Mw/Mn gemeten met

gelpermeatiechromatografie) van het oplosbare
deel van de polymeersamenstelling van < 10 .

13. Polymeersamenstelling volgens conclusie 12, met
het kenmerk, dat het gelgehalte minder dan
5 10 gew% is.